Herstellung hochohmiger Widerstände nach der Verdampfungsmethode

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Otto Baier

aus Neukölln

Tag der mündlichen Prüfung: 15. November 1934

Tag der Promotion: 14. Dezember 1934

61

Referenten: Prof. Dr. A. W e h n e l t ,

Prof. Dr. Max von L a u e .

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Den Untersuchungen der Leitfähigkeit dünner Metallschichten gelang im Laufe der letzten Jahre die allmähliche Aufdeckung der Anomalien der dünnen Metallhäute. Waren die Metallschichten zuerst als chemische Niederschläge gewonnen, später stets durch Kathodenzerstäubung dargestellt, so findet man doch in den Arbeiten der verschiedenen Physiker die langsame Auskristallisierung und Darstellung der anomalen Eigenschaften der dünnen Schichten, und langsam tritt die Richtung der weiteren Entwicklung klarer hervor, als besser definierte Ausgangspunkte ein Vergleichen der Ergebnisse der einzelnen Arbeiten ermöglichten.

Die Verwendung der dünnen Metallschichten als Hochohmwiderstände wurde in den letzten Jahren bereits angestrebt, und wenn sie sich trotzdem noch nicht eingeführt haben, so liegt der Grund nicht allein in den technischen Schwierigkeiten, die Darstellung dieser Widerstände nach der Methode der Kathodenzerstäubung durchzuführen, sondern in stärkerem Masse an der Unkenntnis der Zusammenhänge der physikalischen Eigenschaften der dünnen Schichten und deren Abhängigkeit von dem besonderen Aufbau der Metallschicht. Die grosse Veränderlichkeit des Temperaturkoeffizienten, das Auftreten der zuerst von Braunsfurth [1] gefundenen Hysterese und deren Verschwinden bei leichter Begasung, schliesslich die enormen Divergenzen bei der Alterungserscheinung, alle diese Eigenschaften der dünnen Schichten erschienen in ihrem Verhalten mehr oder weniger voneinander unabhängig, denn die Vorstellungen vom Entstehen und dem Aufbau der dünnen Metallschichten gaben noch nicht diesen zur Erklärung der Anomalien notwendigen einheitlichen Rahmen.

Die dünnen Metallschichten werden erst dann als Hochohmwiderstände eine technische Darstellung erlangen, wenn die verschiedenen Eigenschaften als von einander abhängig und einzig und allein als Funktion des augenblicklichen Zustandes der Metallschicht erkannt sind. Die vorliegende Arbeit wurde daher auch zu dem Zwecke unternommen, zu untersuchen, inwiefern die nach der Verdampfungsmethode im Vakuum hergestellten Schichten zur Verwendung als hochohmige Widerstände geeignet wären, und es ergab sich im Verlaufe der Arbeit die Frage, ob diese Niederschläge, gebildet von den infolge der Temperaturbewegung im Ofenraum aus diesen herausgeschleuderten Atome Aufklärung über die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Schichten ergeben. Zur Darstellung temperaturunabhängiger Widerstände wurden ternäre Legierungen benutzt, die aus den Metallen Cu, Ag, Au, Ni, Mn zusammengestellt wurden.

Die Herstellung der dünnen Metallschichten nach der Verdampfungsmethode unterscheidet sich von der Methode der kathodischen Zerstäubung grundlegend in zwei Punkten. Bei der Verdampfungsmethode kann man durch geeignete Blendenanordnung und genügend hohe Temperatur der Verdampfungsöfchen stets einen Metallstrahl erreichen, dessen Rand scharf begrenzt ist und dessen Atome somit mit hoher Flugenergie und gleicher Geschwindigkeit in derselben Richtung den Auffangkörper treffen. Der zweite Unterschied besteht darin, dass bei der Verdampfungsmethode die Bildung der Schicht im Vakuum vorgeht. Gerade dieser Unterschied hat sich in Verbindung mit dem ersteren als sehr wesentlich herausgestellt, denn die Widerstände, welche bei scharf begrenztem Metallstrahl und gutem Vakuum entstanden, unterschieden sich grundlegend in ihrem Verhalten von den Widerständen, die bei einem durch Gasabgabe der Apparatur und arbeitenden Oefen verunreinigten Atomstrahl entstanden.

---

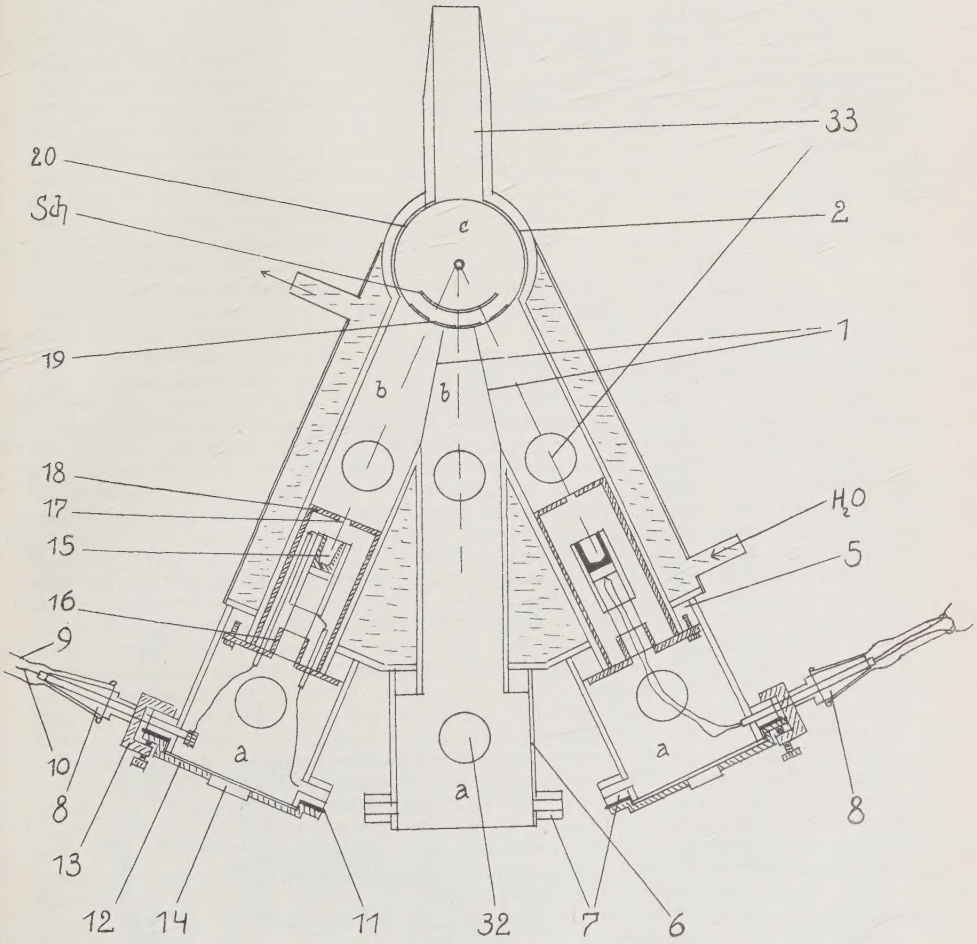
1) Braunsfurth, Diss. Berlin 1931.

Der erste Fall stellt eine Aufstäubung im Vakuum dar, während der zweite Fall vielleicht einer Bestäubung in Gasatmosphäre nahe kommt, denn beide Metallschichten unterschieden sich so weitgehend in ihrem Verhalten und ihrem äusseren Aussehen, dass man bei ihnen völlige Verschiedenheit im Aufbau annehmen muss.

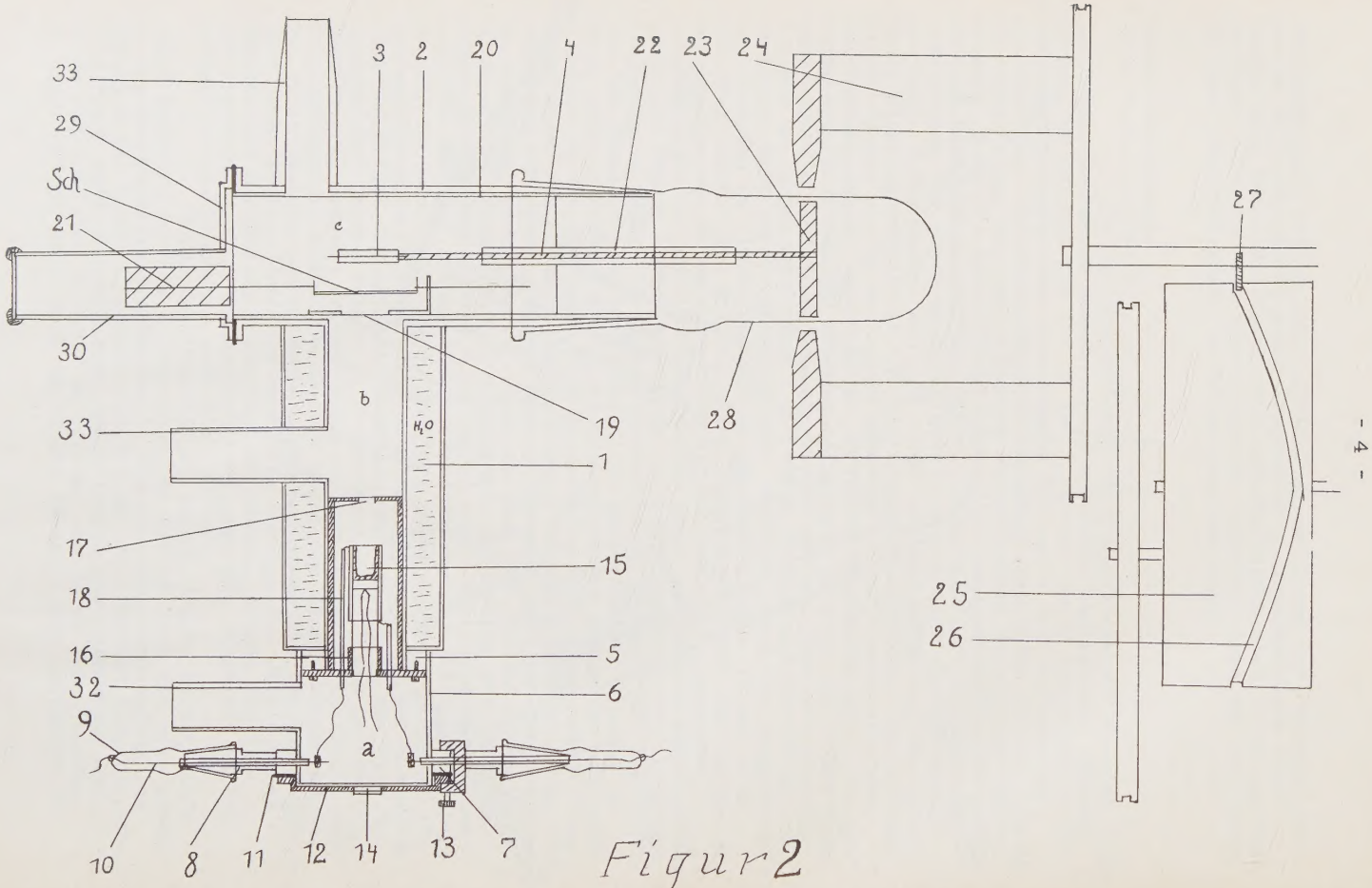
Versuchsanordnung.

Da zur Herabsetzung des Temperaturkoeffizienten nicht Schichten aus reinem Metall, sondern ternäre Legierungen verwandt wurden, so mussten für die in den Figuren 1 und 2 dargestellte Bestäubungsapparatur drei voneinander getrennte und vollständig gleiche Ofen- und Strahlungseinrichtungen geschaffen werden, die es ermöglichen, die drei Strahlen verschiedenen Metalles so auszublenden, dass sie den Auffangkörper dicht nebeneinander ohne gegenseitige Behinderung treffen können. Diese besondere Zerstäubungseinrichtung für jedes einzelne Metall erwies sich als vorzüglich geeignet, durch Spalt- weniger durch Temperaturänderung der Oefen jedes Mischungsverhältnis der Legierung zu erreichen. Als Auffangkörper diente ein 24 mm langer und 4 mm dicker Steatitzylinder, welcher mit seiner Längsbohrung auf einer Stahlachse sass. Die gesamte Apparatur war aus Messing gefertigt, da sich eine erste Versuchsapparatur aus Glas als unbrauchbar erwies. Die drei getrennten 135 mm langen Laufrohre 1 mit einem Durchmesser von 30 mm sind am oberen Ende derart gegeneinander verlötet, dass die ausgeblendeten Strahlen im Winkel von 23° zu einander liegen. Ferner sind die drei vereinigten Rohre 1 so am Messingrohr 2 mit dem Innendurchmesser von 50 mm im rechten Winkel befestigt, dass die Schnittgerade der drei Metallstrahlen genau auf die in der Zentralachse des Rohres 2 sich bewegende und den Steatitkörper 3 tragende Stahlachse 4 fällt. Die Metallstrahlen treffen somit die Oberfläche des Steatitzylinders gerade dicht nebeneinander liegend in einem genau rechten Winkel. Die freien unteren Enden der Laufrohre 1 trugen je ein auf einen Ring 5 gelötetes Rohr 6 von einem Innendurchmesser von 50 mm und 50 mm Länge, welches zur Befestigung der Oefen und zur Anbringung der Stromzuführungen und der Thermoelemente dient. Zu diesem Zwecke ist am unteren Teil dieses Rohres ein 10 mm breiter Messingring 7 aufgesetzt, auf dessen drei Durchbohrungen die Schliffstützen 8 befestigt sind. Die zugehörigen Glasschliffe 9 trugen an den Platindurchschmelzungen die Kupferstäbe 10, die mittels Glasröhrchen isoliert durch 8 hindurchführend als Stromzuführungen für die Oefen dienten, indem die an der Ofenwicklung befestigte Kupferlitze zwischen zwei Muttern an den Stab 10 festgeklemmt wurde. Ferner wird der Messingring 7 den gefetteten Gummiring 11 tragen, welcher dann von dem Deckel 12 mit Hilfe von drei umfassenden Schrauben 13 fest gegen den Ring gepresst wurde. Bei guter Fettung und gleichmässigem Anpressen des Deckels bewährte sich diese Dichtung mittels Gummiring vorzüglich. Um die Oefen während der Bestäubung beobachten zu können, trugen die Verschlussdeckel noch die Schaulöcher 14, die mit einer mit Peciin aufgekitteten Glasplatte gedichtet waren.

Wurde der Ofen 15 mit seinem Träger 16 mit Hilfe einer Schraube am Ring 5 befestigt, so befand sich der Ofen genau in der Zentralachse des Rohres 1. Zur scharfen Ausblendung des Strahles bei einer Flugweite von 105 mm vom Ofenrand bis zum Auffangkörper erwiesen sich zwei Spaltblenden als notwendig. Der erste Spalt 17 war in einer Entfernung von 15 mm vom Ofenrand in einer Grösse von 2 x 10 mm in den Deckel eines Zylinders 18



Figur 7


33
29
Sch
21
30
33
17
18
16
32
9
10
8
11
12
14
13
7
3
2
20
4
22
23
24
c
b
H_2O
19
1
15
5
6
a
28
27
25
26

Figur 2

geschnitten, der sauber in das Laufrohr 1 eingepasst nach jedem Versuch herausgenommen und gesäubert werden konnte. Er schloss ferner den Ofenraum a vom Laufrohr b ab, und da die Ofenräume durch die Ansätze 32 für sich von einer Pumpe und die Laufrohre b mit dem Auffangraum c durch die Ansätze 33 von einer zweiten Pumpe bedient wurden, so wurde durch diese Trennung versucht, bei Gasabgabe während des Glühens der Oefen das Vakuum in Richtung des Auffangraumes stufenweise immer besser zu gestalten. Der Gebrauch mehrerer Pumpen bei möglichster Abtrennung der Ofenräume von den anderen Teilen der Apparatur ermöglichte eine gute Ausbildung des Strahles. Die drei zweiten Spalte 19, die im Gegensatz zu den ersten veränderlich sein mussten, um die Zusammensetzung der Legierung durch die Weite des zweiten Spaltes beliebig regeln zu können, waren in einer Entfernung von 20 mm vom Auffangkörper in einer Schiene im Innern des Rohres 20 befestigt. Dies Rohr konnte mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung nach dem Herausnehmen aus Rohr 2 beim Einsetzen stets wieder genau die gleiche zu Anfang justierte Stellung der Spalte ermöglichen. Das Rohr 20 trug ferner den Schieber Sch, der mit dem Eisenstab 21 verbunden die drei Spalte 19 verdecken und zur Bestäubung des Steatitzylinders freigeben konnte, wenn der Eisenstab 21 magnetisch vor oder zurückgezogen wurde. Ferner diente das Rohr 20 noch zur Aufnahme des Lagers 22, in welchem sich eine Stahlstange leicht bewegen konnte, an deren einem Ende die Stahlachse 4 zur Aufnahme des Bestäubungskörpers 3 und am anderen Ende der zur magnetischen Bewegung des Auffangkörpers dienende Magnetstab 23 senkrecht zur Achse angebracht war. Da durch die Spaltblenden Metallstrahlen von einem Querschnitt von 2 mm Breite und 24 mm Länge ausgeblendet wurden, bei denen anzunehmen ist, dass die Strahlungsintensität über den Querschnitt nicht gleich sein wird, sondern dass sich vielmehr ein Intensitätsmaximum in der Zentralachse des Strahles befinden wird, so würde die Schicht bei nur sich drehendem Auffangkörper nicht gleichmässig sein. Um eine möglichst gleichmässige Schicht zu erhalten, muss sich der Steatitzylinder gleichzeitig mit der Drehung auch noch vor dem Spalt hin- und herbewegen. Würde nun bei einem Vorbeigleiten des Steatitkörpers vor dem Spalt nur eine Drehung hinzukommen, so würde das Maximum des Strahles eine Schleife auf die Oberfläche des Zylinders zeichnen. Die verwandten fünfzehn Drehungen bei einer Hin- und Herbewegung vor dem Spalt haben sich als hinreichend zur Erlangung einer völlig gleichmässigen Schicht erwiesen. Diese Bewegung des Steatitkörpers vermittelt durch einen den Magneten 23 bewegenden Elektromagneten 24, wurde durch eine geeignete Einrichtung bewirkt, bei der eine Zahnradübersetzung das Drehverhältnis und eine in der im Drehverhältnis rotierenden Trommel 25 eingefräste Nute 26 die linear verlaufende Hin- und Herbewegung ermöglicht, indem ein die starre Achse des Elektromagneten führender Stift 27 darin entlanggleitet. Um diese wichtige Bewegung ständig beobachten zu können, wurde das Rohr 2 an der Seite des Magneten durch einen Glasschliff 28 verlängert, in dem der Stabmagnet 23 vom Elektromagneten bewegt wurde. Der Verschlussdekkel 29 des Rohres 2 trug das Messingröhrchen 30, in dem sich der magnetisch zu bewegende Eisenkern des Schiebers Sch befand, und das Röhrchen durch ein aufgekittetes Glasfenster zur Beobachtung des Schiebers verschlossen wurde. Um die gesamte Messingapparatur während des Versuches kühlen zu können, wurde um die drei Rohre 1 ein Messingkasten gelegt, durch den das Wasser zur Bespülung der Rohre mit grosser Geschwindigkeit hindurchströmte. Trotz der drei auf Weissglut sich befindenden Oefen hielt diese Wasserkühlung die Apparatur vollständig kühl. Eine gute Kühlung der Lauf-

rohre und der Spalten ist insofern für die Herstellung eines sauberen Strahles von Wichtigkeit, als die abweichenden Metallatome sofort an den kalten Wänden niedergeschlagen werden.

Der Ofen.

Der wichtigste Teil der Apparatur zur Erzeugung der Metallstrahlen ist der Ofen, und er mag daher am ausführlichsten behandelt werden. Es wurde der von G e r l a c h [2] verwandte elektrische Ofen für die besonderen Zwecke umgeformt und erhielt ferner in einem wesentlichen Teil eine weitgehende Verbesserung. Ein aus der staatlichen Porzellanmanufaktur bezogenes Rohr 1 (in Figur 3) aus Marquardtmasse, und später auch aus der in vielen Hinsichten besseren K-Masse, welches 50 mm lang war und einen Innendurchmesser von 8 mm bei 10 mm Aussendurchmesser hatte, wurde in die genau passende Fassung 2 eines Messinghalters 3 gesteckt, mit dessen Hilfe der Ofen in der Apparatur befestigt werden konnte. Das obere Ende des aus Molybdän bestehenden Heizdrahtes von 0,2 mm Durchmesser wurde mit zwei Schlingen 4 aus demselben Molybdändraht festgeklemmt und mit der Drillung 5 des Schlingendrahtes fest verknüpft. Nun wurden auf genau 30 mm des Röhrchens 50 bis 60 Windungen gelegt, wobei sehr darauf geachtet werden musste, dass sich nicht zwei Windungen zu nahe kamen, denn an diesen Stellen bildete sich sonst bei den verwandten hohen Temperaturen Flammenbögen, die das Ofenmaterial dort zum Schmelzen brachten und den Ofen frühzeitig zerstörten. Grosse Sorgfalt erforderte dies bei den für die Nickelzerstäubung bestimmten Oefen, denn diese erhielten zur Erzeugung der noch höheren Temperaturen etliche Windungen mehr. Um das untere Ende wurden wie zu Anfang wieder zwei besondere Drahtschlingen gelegt, die den Heizdraht fest gegen die Rohrwandung pressten, dessen Ende dann mit der Schlingendrillung fest verknüpft wurde. Um die beiden so dreifachen Drillungen 5 wurde dann je eine Kupferlitze 6 gedreht, die als Stromzuführungen in einem isolierenden Quarzröhrchen 7 durch die Messingfassung 3 geführt nach dem Einsetzen des Oefchens in die Apparatur an den dort (Figur 1 und 2) zur Platindurchschmelzung 9 führenden Kupferstab 10 befestigt wurden. War der Ofen fertig gewickelt worden, dann wurde zuerst auf die Windungen ein dünner, mit destilliertem Wasser angerührter Brei von reinem Al_2O_3 mit dem Pinsel bis zur Dicke von 1 mm aufgetragen. Wegen der porösen Wandung des Ofenrohres blieb auch nach dem Trocknen diese Al_2O_3-Schicht haften, jedoch genügte bereits die geringste Erschütterung und die Bewegung des Heizdrahtes beim Erhitzen des Ofens in einer Nebenapparatur zum Zwecke des Festbrennens des Al_2O_3-Belages, um diesen zum Abfallen zu veranlassen. Um dies Hindernis und ferner die Unmöglichkeit, bei dem aus undurchlässiger K-Masse bestehenden Ofen einen Al_2O_3-Belag herzustellen, zu beseitigen, wurde die wesentliche Verbesserung getroffen, dass nach dem Auftragen des Al_2O_3-Breies ein 30 mm langes, mit einem 2 mm breiten Schlitz versehenes Rohr 8 aus poröser Marquardtmasse über die beschmierten Heizwindungen geschoben wurde. Dies Rohr wurde vor dem Ueberschieben mit destilliertem Wasser getränkt, um ein inniges Anhaften der Al_2O_3-Körner zu ermöglichen. Dies Rohr ruhte ferner auf der unteren Drillung und schloss mit dem oberen Rand des Innenrohres 1 genau ab. Da das geschlitzte Rohr fest auf dem Al_2O_3-Belag aufsass, so war die

---

2) Gerlach, Ann.d.Phys., 1925 (76) Seite 173.

Wandung von den Heizspiralen nach innen 1 mm und nach aussen 2,5 mm dick, so dass alle Massnahmen getroffen waren, die gesamte Heizenergie auf das Ofeninnere zu konzentrieren und einen Strahlungsverlust zu vermeiden. Nun wurde der Boden 10 des Ofens, ein 2 bis 3 mm dickes Plättchen aus Marquardt- oder K-Masse, welches genau in das Innenrohr gepasst war, derart hineingesetzt, dass es in der Mitte der Windungen zu sitzen kam. Es wurde so ein ungefähr 14 mm tiefer Raum zur Aufnahme des zu verdampfenden Metalles gebildet. Im Verlaufe längerer Vorversuche hatte sich diese Anordnung des Bodens als die günstigste erwiesen, denn der Boden wird so stets auf die höchste Temperatur gehalten und der Wärmeverlust bei der Verdampfung des Metalles raschest von den unteren Heizdrähten ersetzt. Während der Oberraum mit Al_2O_3 ausgeschmiert wurde, um die Wandungen vor der Reaktion mit den Metallen zu schützen, diente der untere Raum zur Aufnahme des Platin-Iridium-Thermoelementes, das mit der Lötstelle gegen das Bodenplättchen stiess. War der Ofen so hergerichtet, dann wurde er in einer Nebenapparatur vollständig getrocknet und bei ungefähr 1500° C bis zu einer Stunde im Vakuum gebrannt. Jetzt war der Belag gehärtet und fest aufgebrannt.

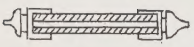
Zur Heizung wurde stets Wechselstrom benutzt, und zwar benötigte man gewöhnlich zur Zerstäubung von

Gold	1,5	Amp.	bei	80	Watt	oder	1250° C,
Kupfer	1,6	"	"	90	"	"	1280° C,
Silber	1,1	"	"	40	"	"	1000° C,
Mangan	1,5	"	"	65	"	"	1150° C,
Nickel	1,8	"	"	130	"	"	1500° C.

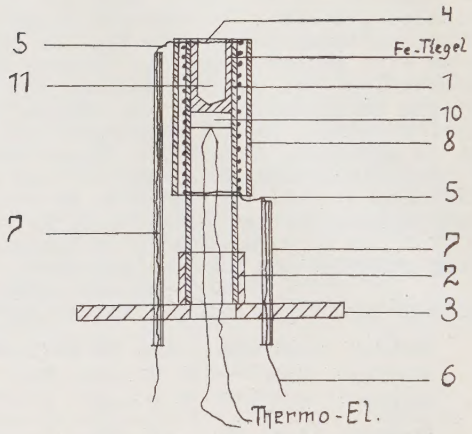
Während die Erreichung der für die Zerstäubung von Mn, Au, Ag, Cu benötigten Temperaturen keinerlei Schwierigkeiten bot, und die Oefen für mehrere Versuche benutzt werden konnten, stellten die für die Nickelzerstäubung auf längere Zeit notwendigen Temperaturen von über 1500° C hohe Anforderungen an das Ofenmaterial. Bereits nach zwei Verdampfungen wurden diese Oefen gewöhnlich erneuert. Es zeigte sich, dass bei gleichen Spaltweiten trotz der hohen Temperatur Nickel über zehnmal geringer verdampfte als Kupfer.

Während alle bisher angeführten Metalle mit dem Ofenmaterial selbst bei höchsten Temperaturen nicht reagierten, bot die Verdampfung des Mangan ein völlig anderes Bild. Die Marquardtmasse des Ofenrohres und des Bodens wurde vom Mangan bei Gelbglut gänzlich zerfressen, wobei sich ein mattrosa gefärbtes Reaktionsprodukt ergab, wie es als Mangan-Aluminium-Silikate bei der Porzellanherstellung zur Erzielung der rosa Farbe verwandt wurde. Die Rohre aus K-Masse zeigten sich insofern widerstandsfähiger, als nach einstündigem Glühen erst die innere Hälfte des Rohres zerstört worden war. Im Gegensatz zu einem Tiegel aus dünnem Platinblech erwies sich ein Eisentiegel als allein einwandfrei brauchbar, der mit 0,5 mm Wandstärke aus einem Eisenstab gedreht worden war und welcher nun in den nicht mit Al_2O_3 ausgeschmierten oberen Ofenraum 11 hineingesetzt wurde (Figur 3).

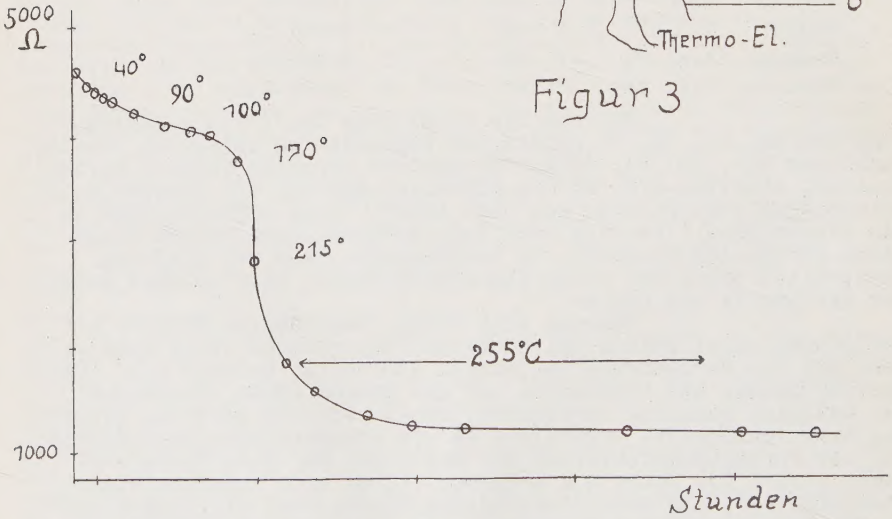
Ferner unterschied sich die Verdampfung des Mangans von der aller anderen Metalle ebenfalls wesentlich, denn während bei diesen der Rest nach der Bestäubung im Ofen stets zu einer glänzenden Kugel zusammengeschmolzen war, bildete das Mangan auch jetzt noch kleine silbrig aussehende und nur lose aneinander haftende Körnchen. Bei der der Gelbglut entsprechenden Temperatur von ungefähr 1150° C verdampfte das Mangan in der für



Figur 4



Figur 3



Figur 5

die Bildung eines Metallstrahles allein geeigneten Weise, während unterhalb dieser Temperatur keine Verdampfung eintrat und die Temperatursteigerung um ungefähr 80° C eine explosivartig vorsichgehende Verdampfung bedeutete, bei der die Spaltträger und Rohrwandungen mit grobkörnigen Manganklacksen übersät waren. Bei der obigen allein geeigneten Verdampfungstemperatur schmilzt das Mangan bei der Verdampfung im Ofen noch nicht, sondern nur die oberen Atomschichten der festen, glühenden Metallkörner tragen zur Bildung des Atomstrahles bei, was aus den nach dem Versuch im Ofen verbliebenen und an der Oberfläche etwas geglätteten Körnerresten hervorging. Die auf dem Steatitkörper niedergeschlagenen reinen Manganschichten zeigten anfänglich ein metallisches Aussehen, allein ohne andere Metallbeimischung oxydierten sie jedoch bald unter allmählicher Schwärzung, wobei diese schwarze Oberflächenschicht abwischbar war und eine erst braune Schicht freigab.

In kurzen Zeitintervallen mussten die an den Wänden der Apparatur haftenden Metallniederschläge entfernt und die Apparatur im Innern blank poliert und gewaschen werden und dann solange unter Hochvakuum gehalten werden, bis die Messingteile ausgegast waren und vor jedem Versuch Klebvakuum erhalten werden konnte. Während des Versuches hielt sich das Vakuum auf 1 bis 3.10^{-4} mm konstant.

Nach der Bestäubung wurden dem bestäubten Steatitzylinder Metallkappen aufgepresst, welche wie Figur 4 zeigt guten Kontakt auf grösserer Fläche ergaben. Die Steatitzylinder und die zu ihm passenden Metallkappen waren mir in dankenswerter Weise von der Steatit-Magnesia -A.G., Pankow, zur Verfügung gestellt worden.

Zur Messung des Widerstandes im Vakuum oder Luft bei höheren Temperaturen war ein langes, zylindrisches Vakuumgefäss mit einem Durchmesser von 40 mm geschaffen worden, dessen Schliffkonus die gleichzeitig als Stromzuführung dienende Haltevorrichtung für den Widerstand trug. Sofort nach dem Versuch wurde der bestäubte Steatitzylinder in diese Apparatur gesetzt, welche so schnell wie möglich auf Hochvakuum gebracht wurde, um zu vermeiden, dass die Schichtoberfläche Luft aufsaugt. Genau über dem senkrecht gestellten Steatitkörper befand sich die Kugel eines Quecksilberthermometers, mit dem die Temperatur bestimmt wurde. Ein elektrischer Ofen diente zur Erzeugung der Temperaturen. Zwischen dem Vakuumgefäss und den Pumpen befand sich noch eine Quecksilberfalle, die mit flüssiger Luft bedient wurde.

Der Widerstand wurde gemessen mit Hilfe eines Spiegelgalvanometers oder eines Ohmmeters.

Der Steatitkörper ist vor jedem Versuch sorgfältig gesäubert worden, indem er zuerst einen Augenblick in Salpetersäure und in destilliertem Wasser gekocht und schliesslich in der Flamme des Bunsenbrenners kurze Zeit geglüht wurde.

Theoretische Betrachtungen und Massergebnisse.

1. Die Alterungserscheinung.

Bei den bisherigen Theorien über den Aufbau der Metallschicht ist stets angenommen worden, dass die Metall-

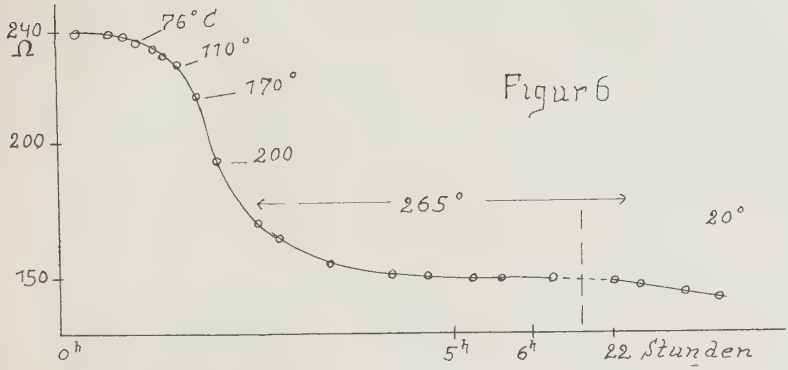
atome eine von dem Auffangkörper sauber zu trennende, homogene und glatte Schicht bilden, wobei die einzelnen Kristalle, zu denen sich die einzelnen Metallatome beim Auftreffen vereinigt haben, in einer dem massiven Metall bald nahe kommenden engen Verbindung sind. Diese Ansicht musste notwendig aus der von R i e d e [3], M a c k o w n [4], K i n g [5] und B a r t l e t t [6] vertretenen Körnertheorie folgen. Auf der als völlig eben angenommenen Oberfläche des Auffangkörpers sollten sich am Anfang der Bestäubung an diskreten Punkten winzige Kriställchen bilden, welche nun an diesen Punkten die Kondensation der neu auffliegenden Atome begünstigend zu grossen Kristallinseln anwuchsen, deren Ränder sich einander näherten, aber zwischen denen noch keine Leitung des elektrischen Stromes möglich ist. Dann würden bei fortdauernder Bestäubung nur wenig Metallatome genügen, eine Verbindung zwischen diesen Kristallinseln herzustellen, die Leitfähigkeit setzt demnach plötzlich stark ein, und da nach R i e d e "die sich entgegenwachsenden Halbkugeloberflächen fast parallel sind", so würde die Schicht bald die Dicke erreicht haben, wo sie als eben erscheint, d.h. die Schicht wird in ihrer Abtrennung gegen den Auffangkörper und die Atmosphäre als glatt und eben angenommen. Die Leitfähigkeit muss also bei einer bestimmten Dicke plötzlich von Null an steil ansteigen, um sich bei geringer Zunahme der Metallschicht einem Wert k zu nähern, der eine durch den Nullpunkt gehende Grade verkörpert, so dass die Kurve bei beginnender Leitfähigkeit konkav zur Geraden liegt. Nach Messungen von P e r u c c a [7] und R i e d e [8] wächst aber die Leitfähigkeit bei geringen Dichten allmählich von Null an und nähert sich mit wachsender Schicht einem grösseren Wert k, der eine die Abszisse bei einer bestimmten Schichtdicke schneidende Gerade verkörpert. Die obige Vorstellung der Entstehung der Metallhaut entspricht somit nicht dem wirklichen Verhalten der Leitfähigkeit. Ferner lässt die dem massiven Metall genäherte Struktur der Metallschicht nicht einen Zusammenhang zwischen den Alterungsphänomen und dem Auftreten der Hysterese, deren Verschwinden bei Begasung und schliesslich dem wechselnden Verhalten des Temperaturkoeffizienten erkennen, vielmehr erscheinen alle diese Dinge als voneinander unabhängige Eigenschaften der Schicht.

Die nach der Methode der Verdampfung dargestellten Metallwiderstände lassen jedoch deutlich diese Eigenschaften der Schichten als Funktionen ihrer Struktur, d.h. ihres Alterungsgrades und ihrer Legierungszusammensetzung erkennen. Gerade in Bezug auf die Struktur wird sich erweisen, dass diese mit dem normalen Metall fast übereinstimmende Struktur allein völlig gealterten Schichten reinen Metalles zukommt, während die Legierungen und nicht vollständig gealterten Schichten einen grossen Teil anormalen Metalles enthalten.

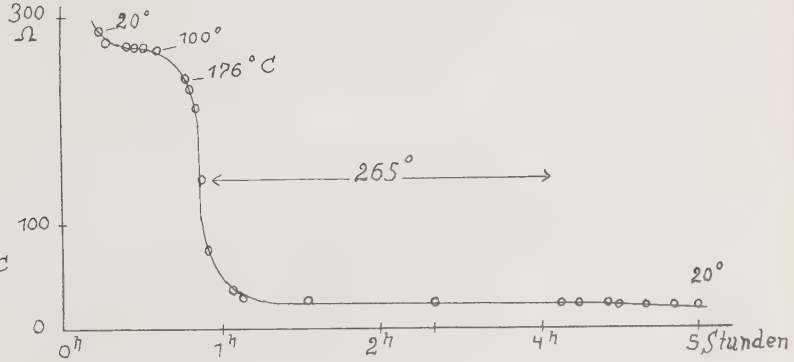
Hat man die Temperatur des Ofens während der Bestäubung so eingerichtet, dass der Strahl auf den Schieber Sch (in Figur 2) ein scharf begrenztes Abbild des zweiten Spaltes ge-

---

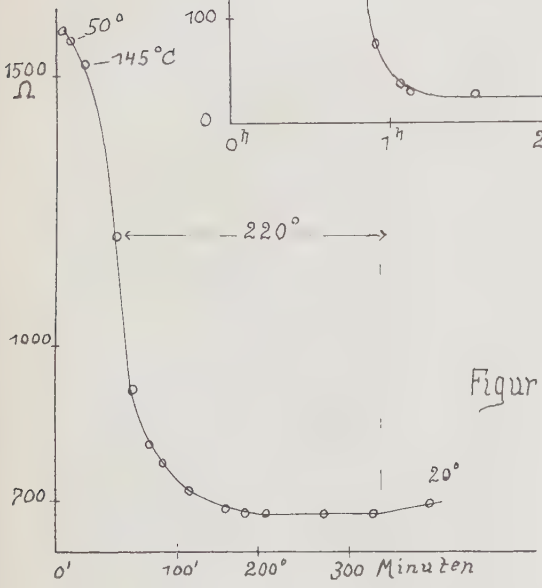
3) Riede, Zeitschrift f.Phys. 28, 1924, Seite 177,
4) Mackown, The Phys. Review, XXIII, 1924, Seite 84,
5) King, The Phys. Rev., X, 1917, Seite 291,
6) Bartlett, Phil. Mag., V, 1928, I. Seite 848,
7) Perucca, Ann. d. Phys., 1930, IV, Seite 252,
8) Riede, Zeitschrift f. Ph. 28, 1924, Seite 177.



Figur 6



Figur 7



Figur 8

stattete, so müssen die Geschwindigkeiten der einzelnen Atome im Strahl so nahe beieinander liegen, dass eine die scharfe Begrenzung des Strahles beeinträchtigende Kollision der Atome höchst selten auftritt. In diesem Falle haben die Widerstände in bezug auf die Bestäubungszeit eine gute Leitfähigkeit, und die Abnahme des Widerstandswertes bei der Alterung ist gering, meistens nur 30 - 50 % des Anfangswiderstandes. Die in einer Richtung fliegenden Atome müssen auf der rauhen Oberfläche des Auffangkörpers sofort haften bleibend dank ihrer enormen kinetischen Energie mehr oder weniger ausgebildete Kristalle gebildet haben, die eine gleichmässige homogene Schicht bildeten, denn das Aussehen dieser Widerstände war metallisch glänzend, und man konnte eine körnige Struktur der Schicht erkennen.

War jedoch die Abbildung des Spaltes auf dem Schieber Sch ohne scharfe Begrenzung, da der Strahl durch Gasabgabe der zu hoch erhitzten Oefen verunreinigt war, wurde der Auffangkörper somit von Atomen aus verschiedenen Richtungen getroffen, so müssen die Atome nicht allgemein zur Bildung von Kristallen befähigt gewesen sein, denn der Widerstand hatte in bezug auf den oben angeführten Widerstand eine bis zu 10 000 Mal höhere Ohmzahl bei Bestäubungszeit gleicher Grössenordnung, ferner konnte von einem Metallglanz nur insofern gesprochen werden, als die glänzenden Metallkörner in einer stumpfen Schicht eingebettet schienen. Die Alterung zeigte weit grössere Wertdifferenzen als oben.

Während die ersten Widerstände bei der Alterung eine vollständige Umgruppierung der Schicht erlitten, und ihr Verhalten keinen späteren Schwankungen unterlag, bedeutete bei den zuletzt genannten Widerständen die erste Alterung oftmals keine völlige Umgestaltung der Schicht, sondern sie neigten bei abermaligem Erwärmen zu einer zweiten Nachalterungserscheinung.

Die Beobachtung der körnigen Struktur der Schicht und ihr abweichendes Verhalten und Aussehen als Folge verschiedener Bestäubgsbedingungen muss zu der Annahme führen, dass die Schicht mehr oder weniger Gasmassen adsorbiert hat. Das Altern des Widerstandes, welches bereits im Vakuum ohne Erwärmung vor sich geht (Figur 5), muss durch die im Vakuum stattfindende Abgabe der okkludierten Gase und die hierdurch ermöglichte Umwandlung kleiner Kristalle in grössere oder gar Kristallgruppen verursacht worden sein. Die anfänglich geringe, durch besseren Kontakt zwischen den Kristallen bedingte Widerstandsverminderung verstärkt sich um das Vielfache durch Erhitzen auf höhere und höchste Temperaturen, wobei durch das Austreiben der Gase die Umgruppierung der Metallmolekel und die Sinterung der Metallschicht beschleunigt wurde, denn man sieht, wie der Abfall der Widerstandskurve dem Steigen der zugeführten Wärmeenergie parallel geht. (Figur 5, 6, 7, 8). Der Widerstand nähert sich dann langsam einem Grenzwert, auf dem er verbleibt, wenn die Temperatur über noch so lange Zeit konstant gehalten wird. Bedeutete diese Alterung eine zu Ende durchgeführte Umgruppierung der Metallschicht, so zeigte die Abkühlung auf Zimmertemperatur Widerstandsabnahme der Cu-Mn-Ag-Widerstände (Figur 6, 7) oder Widerstandszunahme der Cu-Mn-Ni-Legierung (Figur 8). War der Widerstand jedoch nicht völlig gealtert, obwohl er sich mehrere Stunden auf hohe Temperatur befunden haben möge (Fig. 5), so änderte sich sein Wert bei Abkühlung nicht, auch blieb er bei erneuter Erwärmung bis zur Alterungstemperatur fast konstant; wurde diese aber überschritten, so begann der Wert des Widerstandes weiter zu fal-

len, die Alterung setzte sich fort, um sich nach einiger Zeit einem neuen, der höheren Temperatur entsprechenden Endwert zu nähern (Figur 12 - 14). Bei dieser stufenweisen Alterung ist die Beachtung des Verhaltens der Hysterese und des Temperaturkoeffizienten in bezug auf die Vorstellung von der Bildung der Schicht von Wichtigkeit und wird später ausführlich behandelt werden.

Es ergibt sich so, dass der Alterungsgrad eines Widerstandes der Höhe der Temperatur parallel geht, wobei die Erwärmung als Energiezufuhr für die Molekel die mit wachsender Temperatur sich verstärkende Umgruppierung der Metallatome zu Kristallen und die wachsende Ausstossung der Gasteile bewirkt. Die Erreichung eines Endwertes der Alterung bei einer bestimmten Temperatur verkörpert einen Gleichgewichtszustand, bei dem die durch die Erwärmung erzeugte Wärmebewegung der Metall- und Gasmolekel nicht mehr eine weitere Ausstossung der Gasteilchen und Umwandlung der Metallatome bewirken kann. Erst erneute Energiezufuhr zerstört diesen Gleichgewichtszustand, indem die Gasaustreibung und die Umgruppierung der Metalle fortschreitet, und der Alterungsprozess dem der neuen Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustand zustrebt.

Von der Alterung eines Widerstandes zu sprechen hat somit nur dann einen Sinn, wenn man die zur Alterung benutzte Temperatur angibt. Bei allen untersuchten Legierungen konnte eine Alterungstemperatur von 270° C als diejenige Temperatur angesehen werden, bei denen die Alterung praktisch ihren Endwert erreichte. Aus dem Alterungsphänomen folgt ferner, dass man die Metallschicht nicht als eine kompakte, homogene Metallhaut ansehen darf, als die man die durch Kathodenzerstäubung erzeugten Schichten aus Platin, Gold und Silber ansehen zu müssen glaubte, ja bei den aus Edelmetall bestehenden Schichten sogar die körnige Struktur als in Frage stehend diskutiert wurde, sondern alle nach der Verdampfungsmethode dargestellten Schichten zeigten körnige Struktur. Ferner enthielten auch die praktisch vollständig gealterten Schichten noch Spuren okkludierter Gase, mussten also einen mehr oder weniger schwammartigen Aufbau haben, so dass die einzelnen, völlig ungeordneten und sich nur unregelmässig berührenden Kristalle voneinander durch Spalte und Hohlräume getrennt eine gänzlich zerklüftete Metallschicht darstellten.

Dann darf aber die Berührungsfläche zwischen der Metallschicht und den umgebenden Medien nicht als eine scharfe Trennungsfläche angenommen werden, wo auf der einen Seite die Metallschicht und auf der anderen Seite die Gasatmosphäre bezw. der Auffangkörper scharf getrennt sind, sondern der körnige Aufbau des Widerstandes fordert eine sogenannte Uebergangsschicht, in der die sich berührenden Medien ineinander übergreifen. Die körnige Struktur der Schicht bedingt eine unebene, aufgerauhte Oberfläche, zwischen deren Kristalle sich die Gasmoleküle der umgebenden Atmosphäre festsetzen können. Das Verhalten der Widerstände bei Erhitzung in Luft unter Atmosphärendruck bestätigt diese Annahme, und die steil nach oben gerichtete Hystereseschleife bei stark ansteigender Widerstandsänderung besagt, dass die durch die Wärmezufuhr verstärkte Bewegungsenergie der Gasteilchen der Atmosphäre diese befähigen, weit in die Metallschicht einzudringen (Figur 15). Das Auftreten einer Alterungserscheinung bei plötzlichem schnellen Evakuieren unter Beibehaltung der Temperatur bildet eine weitere Bestätigung (Figur 16).

Vor einer weiteren Diskussion des Alterungs-

phänomens, und bevor die Frage der Hysterese und des Temperaturkoeffizienten angeschnitten wird, soll eine erweiterte Vorstellung von der Bildung einer Metallschicht gegeben werden, die nicht bloss dem Verhalten der Leitfähigkeit mit wachsender Schicht entsprechen soll, sondern auch eine erschöpfende Erklärung der verschiedenen Grade der Alterung, des Verhaltens der Hysterese und des Temperaturkoeffizienten geben muss.

Dem Auffangkörper, einem gesinterten Steatitzylinder, muss eine unebene, zerklüftete Oberfläche zugeschrieben werden, welche mit dem Gas der Atmosphäre gesättigt ist. Somit ist bei der Bestäubung die Bildung der bisher angenommenen langsam zusammenwachsenden Metallhalbkugeln unmöglich. Es kann nun angenommen werden, dass Metallatome, wenn sie beim Heranfliegen einen hervorragenden Kristallzacken der Oberfläche des Auffangkörpers treffen, dort nicht immer sofort haften bleiben, wohl aber wird das Metallatom nicht reflektiert werden können, welches einen Spalt oder eine Höhlung zwischen den Oberflächenkristallzacken trifft. Es werden so zur Leitung unbefähigte neutrale Metallatome und kleinere Kristallkörper des Metalles in die Oberflächenschicht des Auffangkörpers hineingeschoben sein, die ohne Verbindung miteinander noch keine Stromleitung ermöglichen. Erst bei weiterer Bestäubung werden neu auffliegende und festhaftende Metallatome eine erst seltene Verbindung zwischen den in die Oberfläche des Auffangkörpers eingebetteten und nach aussen wachsenden Kristallen ermöglichen, wobei deren Verbindung zuerst als selten angenommen werden muss, weil die sich bildende Metallhaut nicht nur gegenüber dem Auffangkörper eine Uebergangsschicht eben beendet hat, sondern zur gleichen Zeit auch mit der umgebenden Atmosphäre eine Uebergangsschicht bildet, ferner die vom Auffangkörper adsorbierten Gasteilchen erst zu verdrängen oder einzuschliessen sind. Im weiteren Verlauf der Bestäubung wird ständig die jeweilige Uebergangsschicht der Gasatmosphäre gegenüber bei sich mehr oder weniger verstärkender Ausbildung und Verknüpfung der Kristalle zum Innern der Metallhaut und somit zur eigentlich leitenden Schicht umgewandelt. Es wird also beim Entstehen und Wachsen der inneren Schicht die Leitfähigkeit von Null an langsam ansteigend sich mit zunehmender Schicht einem grösseren Grenzwert k nähern in Uebereinstimmung mit den Messungen von P e r u c c a [9] und R i e d e [10].

Somit sind die so weit voneinander abweichenden Alterungserscheinungen durch den Aufbau der Metallschicht während des Entstehens geklärt.

Ist die Schicht unter günstigen Bedingungen entstanden, d.h. war das Vakuum möglichst gut, da die Oefen kein Gas abgaben, war daher auch ein scharf ausgeblendeter Strahl möglich, dann muss den nur in Strahlrichtung mit grosser kinetischer Energie fliegenden Metallatomen sofort bei ihrem Auftreffen auf den Bestäubungskörper die Fähigkeit einer Kristallbildung zugewiesen werden, so dass bei der Umwandlung der Uebergangsschicht in die leitende Innenschicht die kleinen Kriställchen zu grösseren Kristallen umgebildet werden, welche von nur wenigen Spalten und Höhlungen getrennt bereits in engem Kontakt stehen. Die Alterung zeigte dann nur eine geringe Differenz zwischen Anfangs- und Endwert, denn die schon beim Entstehen vor sich gegangene Sinterung liess nur wenig Gasteilchen eingeschlossen, welche beim

---

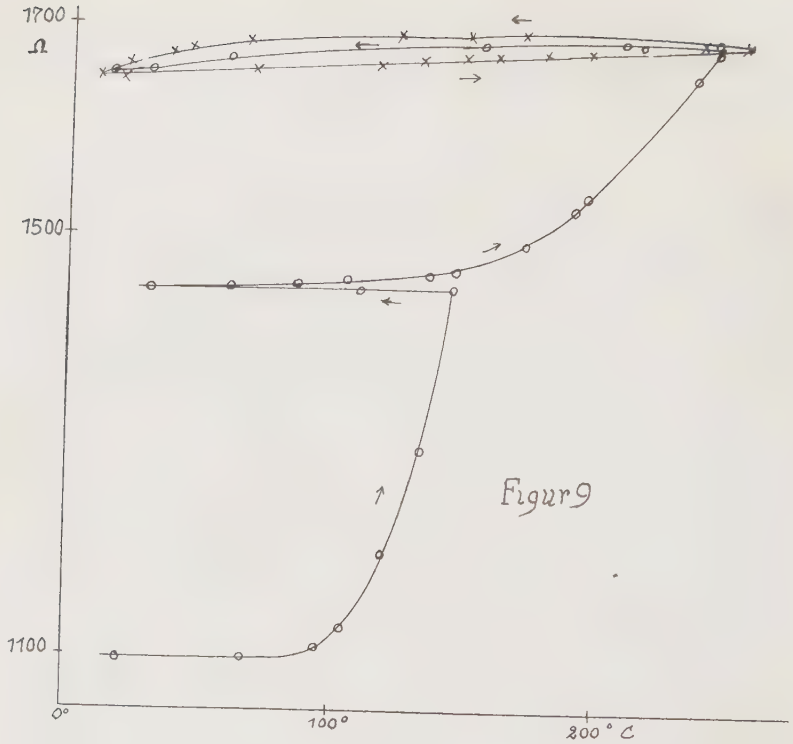
9) Perucca, Ann.d.Phys., 1930, IV, Seite 252,
10) Riede, Zeitschrift f. Ph. 28, 1924, Seite 177.

Erhitzen bald ausgetrieben waren. Die Umgruppierung der Metallatome war während des Alterns verhältnismässig gering, weil die kleinsten Kriställchen bereits während der Bestäubung zu grösseren Kristallen zusammengebacken nach dem Beseitigen der winzigen Gasteilchen bei der Alterung bald eine zusammenhängende, dem massiven Metall genäherte Metallstruktur bildeten.

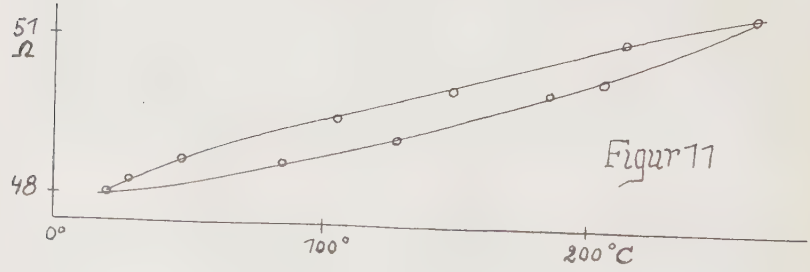
Die andere Gruppe von Widerständen, welche sich bei der Alterung auf den zehnten, hundertsten bis zehntausendsten Teil ihres Anfangswertes verminderten, sind unter mehr oder weniger ungünstigen Bestäubungsverhältnissen entstanden. Waren die Oefen bereits längere Zeit im Betrieb und hatte die darum notwendig höhere Energiezuführung eine gesteigerte Gasabgabe der Oefen zur Folge, "arbeiteten" also die Oefen während der Bestäubung, war ferner die von vorhergehenden Versuchen herrührende Metallhaut auf den Messingteilen der Apparatur nicht entfernt worden, so war es nicht möglich, einen sauber begrenzten Metallstrahl auszublenden; das Vakuum besserte sich während des Versuches nur ganz allmählich, ohne den sonstigen Wert zu erreichen. Der Steatitzylinder wurde also von einem Metallstrahl getroffen, der von Gasen verunreinigt war, und dessen Metallatome zum grossen Teil von der Strahlrichtung abweichende Flugbahnen hatten, die verursacht wurden durch Zusammenstösse der mit verschiedenen Geschwindigkeiten fliegenden Metallatome untereinander und mit den Gasteilchen der Atmosphäre und die Atome somit zum Teil ihre Flugenergie einbüssten. Durch diese Einbusse ihrer kinetischen Energie konnten die aus verschiedenen Richtungen auffliegenden Metallatome beim Auftreffen keine grösseren Kristalle bilden, sondern zu vereinzelten kleinen Kriställchen zusammengefasst oder gar als einzelne neutrale Metallatome mussten sie mehr oder weniger grosse Gasmassen einschliessen, so dass selbst die innere den Strom leitende Metallschicht aus nur lose verknüpften kleinen Kristallen bestand, während die beiderseitigen Uebergangsschichten verhältnismässig stark ausgebildet sein mussten. Bereits äusserlich unterschieden sich diese Schichten durch das Aussehen; hatten die zuerst angeführten gesinterten Widerstände eine metallisch glänzende, kristalline Oberfläche, so schienen bei der letzten Gruppe die einzelnen Metallkörner in einer grauen Masse eingebettet zu sein, so dass man geneigt ist, einen anormalen, amorphen Aufbau dieser ungealterten Schicht zu vermuten.

Bei dem Verhalten der zuletzt angeführten Widerstände während des Alterns spielt die Zusammensetzung der Legierung eine grosse Rolle. Der in Figur 10 angeführte Widerstand in der Zusammensetzung Cu, Ag, Au sinterte bereits beim ersten vorsichtigen Altern bei einer Endtemperatur von 270° C zu einer völlig normalen Metallschicht zusammen, wie aus dem Auftreten einer reproduzierbaren Hysterese und dem Verhalten des Temperaturkoeffizienten gefolgert werden kann. Ferner hatte die Schicht während des Alterns ein metallisches Aussehen angenommen.

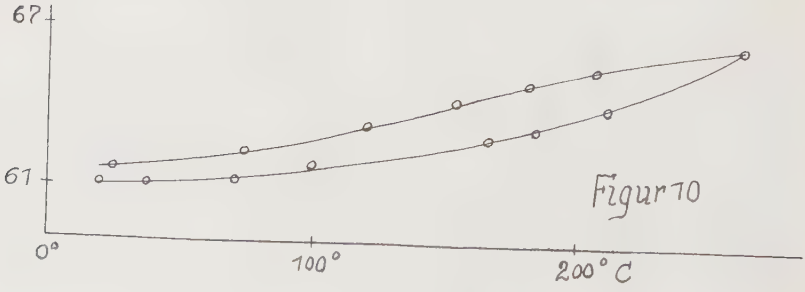
Widerstände jedoch, die hauptsächlich aus Kupfer und Mangan bestanden und welche nach der Bestäubungszeit beurteilt ebenfalls einen bis zehntausend Mal zu hohen Anfangswert hatten, zeigten zum grössten Teil die Neigung, ihren Widerstand selbst bei vorsichtigster Erwärmung zu steigern. Widerstände von 10 000 bis 50 000 Anfangswert begannen bei geringer Erwärmung ihre Ohmzahl zu vermehren und bereits bei ungefähr 140° C



Figur 9



Figur 11



Figur 10

lief das Fadenkreuz des Spiegelgalvanometers gleichmässig dem Nullpunkt zu, so dass die Widerstände innerhalb weniger Minuten unendlich gross wurden. Es wurden selbst Widerstände von ungefähr 100 Ω Anfangswert beobachtet, die bei Erwärmung auf 100° C einige Tausend Ohm annahmen, bei schneller Abkühlung dort konstant blieben, um bei erneuter Erwärmung auf 250° C schnell unendlich zu werden.

Bei den Widerständen aus der Cu-Ag-Au-Legierung muss diesen Edelmetallen die Eigenschaft zugeschrieben werden, trotz einer durch schnelle Ausscheidung okkludierter Gase bewirkte Unterbrechung des Kontaktes zwischen einzelnen Kristallen zu einer dichten Kristallschicht zusammenzusintern. Diese Eigenschaft würde mit dem Verhalten der sogenannten Uebergangsschicht übereinstimmen, welche um so dünner ist je edler das Metall, je grösser also die Fähigkeit, zu kompakten, sich eng berührenden Kristallen zusammenzusintern. Bei den Schichten, welche zum grössten Prozentsatz Kupfer und Mangan enthielten, muss man annehmen, dass die entweichenden Gase den Kontakt zwischen den einzelnen Kriställchen zerreissen, ohne dass diese trotz der Energiezuführung durch Wärme die Fähigkeit einer verstärkten Kristallbildung besitzen.

Auch die Frage einer Oxydation muss an dieser Stelle angeschnitten werden, denn während die Widerstände aus der Edelmetallegierung als unveränderlich an Luft befunden wurden, oxydierten die Kupfer-Mangan-Widerstände langsam und näherten sich schliesslich einem Grenzwert.

War der Gasgehalt so gross, dass kein metallisches Aussehen mehr vorhanden war, und haben dann die Gasteilchen bei der Erwärmung sofort die Berührung der Metallkristalle völlig unterbunden, so verhielten sich die Widerstände mit geringen Gasmassen bei der Alterung meist wie in Figur 9 dargestellt.

Der Widerstand hatte einen Anfangswert von 1100 Ω und begann bei 80° C anzusteigen, um in wenigen Minuten bei 140° C 1450 Ω erreicht zu haben. Bei schneller Abkühlung auf Zimmertemperatur behielt er diesen Wert bei, auch bei Wiedererwärmung änderte er sich bis 100° C kaum merklich, sondern erst von der zuletzt erreichten Alterungstemperatur an begann er wieder schnell zu wachsen, aber nicht mehr in demselben schnellen Masse wie zuvor trotz doppelt so hoher Temperatur. Bei erneuter Abkühlung auf Zimmertemperatur blieb nun der Widerstand nicht mehr konstant, sondern er verminderte sich wie ein vollkommen normal gealterter Widerstand. Eine erneute Erwärmung etwas über die zweite Höchsttemperatur hinaus ergab eine gut ausgebildete flache Hystereseschleife, deren Auftreten den normalen Charakter der Schicht darlegt.

Wie ist das Auftreten einer direkt umgekehrten Alterung zu erklären ? Da die Schicht unter ungünstigen Bestäubungsbedingungen gebildet wurde, so hatte die geringe Verunreinigung der Schicht durch okkludierte Gase eine anomale Struktur bedingend, bereits ausgereicht, bei Erwärmung auf höhere Temperatur die Verbindung zwischen den Kristallen noch stärker zu unterbrechen. Das Konstantbleiben bei der ersten Abkühlung besagt nun, dass die Schicht sich noch in anomaler Form befand und noch Gase enthielt, während die Widerstandsverminderung bei der zweiten Abkühlung und das Auftreten der Hysterese auf normale Struktur und völlige Abwesenheit okkludierter Gase schliessen liess. Es muss aber trotzdem angenommen werden, dass die Schicht nicht zu einer vollkommen kompakten Metallhaut zusammengesintert

war, sondern noch viel Spalte und Höhlungen zwischen den Kristallen enthalten musste, denn der Aufenthalt in Luft unter Atmosphärendruck bewirkte eine Steigerung des Widerstandswertes, der innerhalb vierundzwanzig Stunden einen Grenzwert erreichte und durch Auffangen der Luft und folgende Oxydation hervorgerufen sein könnte.

Für die Vermutung, dass es sich bei dieser Gruppe von Widerständen um eine besondere Zustandsform der dünnen Metallschicht handeln könnte, für die das nichtmetallische Aussehen spricht, und in welcher das Metall einen unendlich grossen Widerstand hätte, zeigt die Tatsache, dass die Widerstände vor der Alterung einen in bezug auf die Bestäubungszeit anomal hohen Wert hatten; und da in gleichlanger Bestäubungszeit ungefähr gleiche Mengen Metallatome aufgestäubt sein mussten, so konnte der höhere Widerstand nur in schlechtem Kontakt kleiner Kristalle und in einem grossen Anteil nichtleitender, neutraler Metallatome begründet sein. Die Schichten mögen daher aus einem dem normalen Metall genäherten kristallinen Teil bestehen, der die Leitfähigkeit bedingt, und ferner aus einem anomalen Teil, bei dem das Metall in Form neutraler Metallatome als Isolator wirkt und an der Bildung von Kristallen verhindert war.

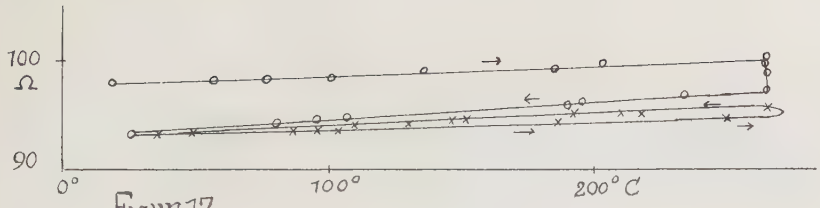
2. Die Hysterese und der Temperaturkoeffizient.

Die normalen Alterungskurven bei Widerständen, die sich sowohl nur auf die Hälfte wie auch auf den tausendsten Teil ihres Anfangswertes reduzierten, ferner die abweichende Erscheinung bei unendlich gross werdenden Widerständen, lassen bei der Umwandlung der Schicht eine tiefgehende Umgestaltung der Struktur erkennen, und es ist daher zu vermuten, dass starke Abweichungen im Verhalten der Hysterese und des Temperaturkoeffizienten als in Abhängigkeit vom Fortschrittsgrad dieser Umgestaltung zu finden sein werden. Die Beobachtungen der Hysterese und des Temperaturkoeffizienten erwiesen dann auch beide als von der Gasbeladung der Schicht, also letzten Endes als vom Alterungsgrad und der Struktur der Metallschicht bedingt.

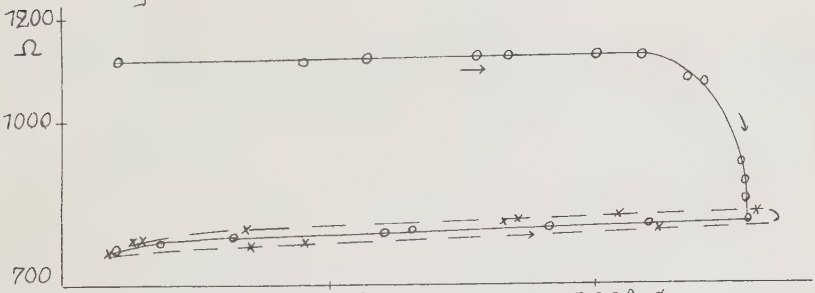
Bei völlig gealterten Schichten, bei denen die Umwandlung der Kristalle zur kompakten Schicht am weitesten vorgeschritten ist, wurden stets gut ausgebildete Hysteresesschleifen gefunden, welche nach längerer Zeit, während der der Widerstand auf Hochvakuum gehalten wurde, gut reproduziert werden konnten. Da die Schleifen bei den verwandten Legierungen ganz flach lagen, so war die Aenderung des Temperaturkoeffizienten mit wechselnder Temperaturdifferenz nur gering.

Die Abhängigkeit von der Struktur und dem Alterungsgrad werden an den folgenden Figuren gezeigt.

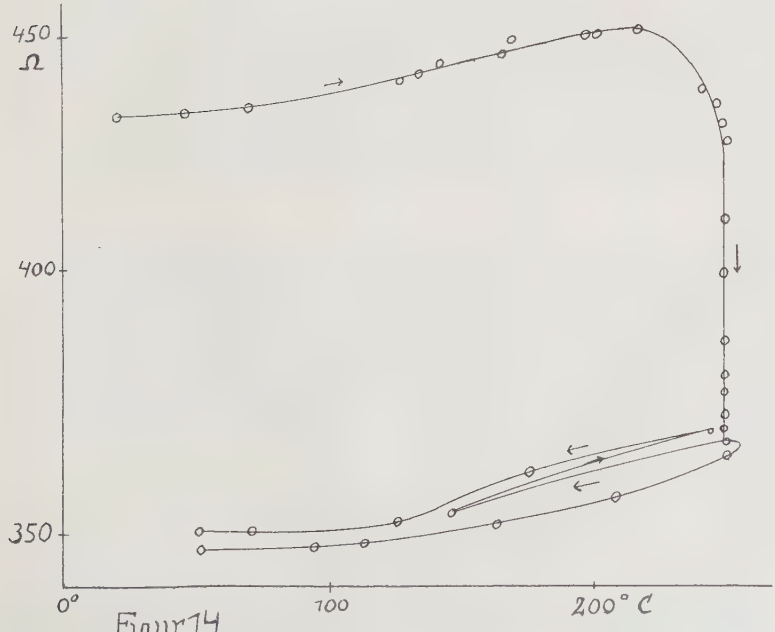
Die Figuren 10 und 11 verkörpern zwei Widerstände, die über gleiche Bestäubungszeiten und bei gleichen Ofentemperaturen dargestellt dennoch anomal divergierende Anfangswiderstände beim sofortigen Einbringen in die evakuierte Messapparatur zeigten. Während der eine Widerstand 180 Ω hatte, zeigte der zweite einen Anfangswiderstand von 950 000 Ω, beide erreichten nach vorsichtigem Altern über 20 Stunden einen Endwert von 48 Ω bezw. 61 Ω; beide Widerstände zeigten übereinstimmende Hystereseschleifen, ebenso stimmten die Temperaturkoeffizienten völlig überein, und zwar waren sie von den Beträgen:



Figur 12



Figur 13



Figur 14

0,0002	und	0,00023
24		26
29		31.

Obwohl sich die beiden Widerstände vor der Alterung in ihrem Aufbau grundlegend unterscheiden mussten, musste ihr struktureller Bau nach dem Altern jedoch vollständig gleich sein; auf ein gleiches Mass war die Umgruppierung der Kristalle und somit die Sinterung der zusammenhängenden Schicht vonstatten gegangen, ferner zeigten beide denselben metallischen Glanz.

Die Figuren 12, 13 und 14 stellen Widerstände dar, welche nach mehrstündigem Erhitzen auf hohe Temperatur völlig gealtert schienen, später aber wiederum unter Vakuum hoch erhitzt plötzlich zu altern begannen, so dass angenommen werden musste, dass die Umwandlung noch nicht beendet und die Schicht noch okkludierte Gase enthielt. Vor der zweiten Alterung war der Temperaturkoeffizient stets geringer als bei der Abkühlung nach der zweiten Alterung. Ferner fiel bei nochmaliger Erhitzung und Abkühlung das Auftreten einer wenn auch nur schwachen Andeutung einer Hystereseschleife auf, welche umso ausgebildeter war, je vollständiger die zweite Alterung war. So zeigt Fig. 12, dass die Messpunkte vor der zweiten Alterung bis zu 218° C sämtlich auf einer Geraden mit dem Temperaturkoeffizient + 0,00010 liegen, nach der Alterung deutet sich schwach eine Hysterese an, wobei aber jetzt der Temperaturkoeffizient auf +0,00023 bei 260° C Temperaturdifferenz gestiegen war. Die zweite Alterung erbrachte eine Widerstandsverminderung um 30 % des zuerst gealterten Wertes.

Der Widerstand der Figur 13 begann bei 265° C plötzlich zum zweiten Male zu altern, alterte aber innerhalb einiger Stunden bei derselben Temperatur nur um 10 %. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur ergab nochmalige Erwärmung auf 270° C nur die schwache Andeutung einer Hysterese, aber auch jetzt war der Temperaturkoeffizient von +0,00013 auf +0,00017 gestiegen.

Bei dem Widerstand der Figur 14, welcher bei 220° C um 20 % alterte, bildete sich beim Wiedererhitzen eine gute Hystereseschleife aus, während sich der Temperaturkoeffizient von +0,00018 vor der zweiten Alterung auf +0,0003 nachher vergrösserte.

Bei sämtlichen ausgemessenen Widerständen konnte die Beobachtung gemacht werden, dass der Temperaturkoeffizient bei jeder neuen Erhitzung etwas gestiegen war. War die Zunahme des Temperaturkoeffizienten bei den nachgealterten Widerständen zum Teil recht erheblich, so konnte sie dennoch auch bei völlig gealterten Widerständen mit ausgebildeter Hysterese erkannt werden. So änderten sich die Temperaturkoeffizienten bei hintereinander gemessenen gut ausgebildeten Hystereseschleifen gleicher Form von

von	0,00002	auf	0,00008
"	0,00013	"	0,00017
"	0,00029	"	0,00033
"	0,00034	"	0,00036.

Bedeutete die zweite Alterungserscheinung eine bis zum Ende durchgeführte Umwandlung der Schicht, so bildete sich nun eine Hystereseschleife, und die Vergrösserung des Temperaturkoeffizienten war bedeutender als bei der Schicht der Figur 12, bei der auch die

zweite Alterung zu keiner abschliessenden Umgestaltung der Kristalle führte.

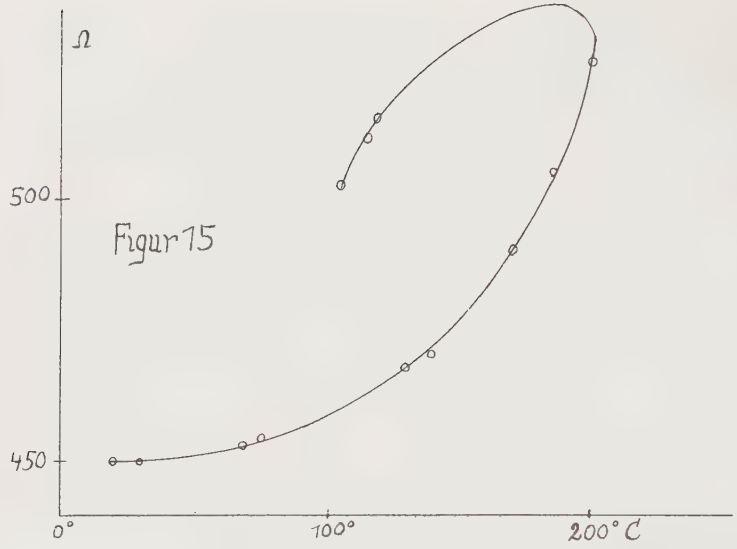
Die bei der Besprechung der Alterung angegebene Vorstellung von der Struktur der Metallschicht dient auch vorzüglich zur Erklärung des Verhaltens der Hysterese und des Temperaturkoeffizienten. Durch die Verschiedenheit der Ausdehnungskoeffizienten des Auffangkörpers und der Metallschicht bedingt, wird eine Erwärmung einer Längspressung der Metallschicht gleichkommen. War nun die Schicht gänzlich gealtert, so werden sich die keine Gasteilchen einschliessenden, ausgebildeten Kristalle der Erwärmung entsprechend nähern können, wobei die Spalten verringert und der Kontakt inniger gestaltet wird. Die hierdurch hervorgerufene Widerstandsverminderung hebt dann zum grossen Teil die Widerstandserhöhung auf, die durch die Zufuhr der Wärmeenergie dem Elektronendurchgang verursacht wird. Bei hoher Temperatur wird die Annäherung der Kristalle einen Grenzwert erreicht haben, und von jetzt an überwiegt der Elektronenwiderstand; die Hystereseschleife wölbt sich mehr und mehr bei steigendem Temperaturkoeffizienten.

Bei den begasten Schichten ist zwischen noch nicht vollständig gealterten Schichten einerseits und den vollständig gealterten aber nachträglich begasten Schichten anderseits zu unterscheiden.

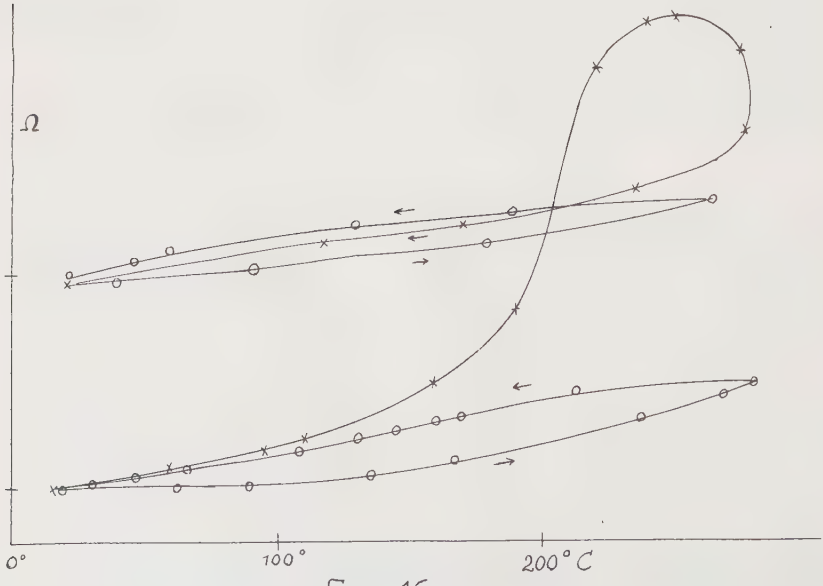
Bei den zuletzt angeführten Schichten wird durch den verstärkten Druck der Gasatmosphäre auf die Metallhaut die Uebergangsschicht auf Kosten der inneren, leitenden Schicht verstärkt werden, daher die meist auftretende Widerstandsvergrösserung der Schichten. Die Pressung der Schicht bei der Erwärmung wird zum grossen Teil nicht mehr zu einem engeren Kontakt der Kristalle führen können, denn diese sind ja durch die Gasteilchen voneinander getrennt, und als allein wirksam erweist sich nur der durch die Wärmebewegung der Metallatome bewirkte Einfluss auf die Leitungselektronen. Der Widerstand wird also stärker anwachsen als bei der Hysterese, da das verzögernde Merkmal der Pressung fortfällt. In Uebereinstimmung mit dem Ergebnis von B r a u n s - f u r t h bei Begasung von Platin- und Silberschichten mit Wasserstoff bei 60 cm Druck bildet sich keine Hysterese.

Von verstärkter Einwirkung ist die Erwärmung in Luft bei Atmosphärendruck. Die Widerstandsvergrösserung bei nach oben gerichteter Hysterese in Figur 15 besagt, dass die Gasmolekel durch ihre von der Wärmezufuhr verstärkte Bewegungsenergie befähigt waren, weit in die Metallschicht einzudringen und somit lose Kontakte zwischen den Kristallen zu unterbinden. Dass die Erwärmung in Luft einer Rückbildung des bereits erreichten Alterungsgrades gleichkommt, zeigt die Figur 16.

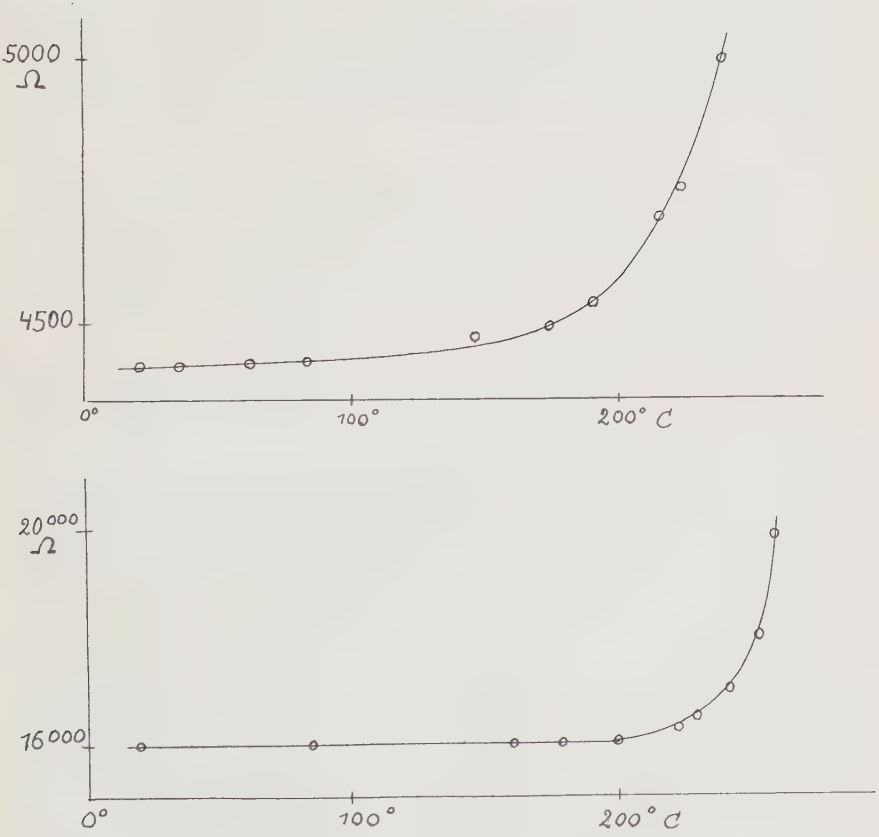
Eine völlig gealterte Schicht, die gute, reproduzierbare Hystereseschleifen α mit dem Temperaturkoeffizienten +0,00034 und +0,00036 ergab, wurde in Luft unter Atmosphärendruck erhitzt. Die Widerstandskurve begann mit wachsender Temperatur erst langsam, dann immer stärker anzusteigen, und als bei 220° C die grösste Steilheit erreicht war, wurde die Messapparatur mit grösser Beschleunigung auf Hochvakuum gebracht. Obwohl die Temperatur bis 280° C weiter gesteigert wurde, flachte doch die Widerstandskurve augenblicklich ab, erreichte ein Maximum und begann bei gleichbleibender Temperatur steil abzufallen. Bei dieser erneuten Alterungserscheinung erreichte der Widerstand jedoch nicht seinen Ausgangspunkt, sondern die im Innern



Figur 15



Figur 16



Figur 17

haftenden Gasteilchen erhöhten ihn um 20 %, und dieser in bezug auf die zuerst erreichte Alterung niedrigere Alterungsgrad hatte die flacher gewordene Hystereseschleife ß und den kleineren Temperaturkoeffizient +0,00022 und 0,00026 zur Folge.

In Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Temperaturkoeffizienten der Figuren 12, 13 und 14 besagt die Verminderung des Temperaturkoeffizienten bei dem eben "rückwärts" gealterten Widerstande, dass eine Umgruppierung der Kristalle stattgefunden haben muss, welche der bei normaler Alterung entstehenden Sinterung entgegengerichtet ist. Es ist eine einem geringeren Alterungsgrad entsprechende Struktur entstanden, bei der notwendig der Temperaturkoeffizient kleiner werden musste bei Unmöglichkeit derselben Ausbildung einer Hysterese, die durch die Kleinheit und unregelmässige Anordnung der Kristalle bei starkem Gasgehalt begründet sei.

Den angeführten, nur geringen Aenderungen des Temperaturkoeffizienten, die aber vollkommen zur Charakteristik der Abhängigkeiten genügen, liegt die Tatsache zu Grunde, dass alle drei behandelten Widerstände bereits einen hohen Umwandlungsgrad bei der Alterung erreicht hatten, aber gerade deshalb wird deutlich aufgezeigt, mit welcher Empfindlichkeit geringe Umwandlungen in der Struktur der Schicht bereits vom Temperaturkoeffizienten registriert werden.

Widerstände von gleicher Legierungszusammensetzung wie der in Figur 16 behandelte zeigten Temperaturkoeffizienten von der Grösse 0,00002, und man ist wohl berechtigt, diesen geringen Temperaturkoeffizienten zum grossen Teil auf nicht genügende Alterung und daher auf einen grossen Anteil anomalen Metalles am Aufbau der Schicht zurückzuführen, so dass durch mangelnde Ausbildung der Metallkristalle ein Temperaturkoeffizient dargestellt wird, der um eine Zehnerpotenz kleiner ist als der der Legierung entsprechende. Ebenso besagt die Neigung der Widerstände in Figur 17, selbst bei höchsten Temperaturen keine weitere Alterungserscheinung zu zeigen, trotzdem sie nach den Temperaturkoeffizienten +0,00001, +0,00006 und 0,00000 geurteilt, dazu neigen müssten, vielmehr bei bestimmter Temperatur anzusteigen, dass unter nicht genügender Alterung nicht immer eine ungenügend lange und hohe Erhitzung verstanden werden muss. In Uebereinstimmung mit den früher angeführten Widerständen anomalen Verhaltens wird hier vielmehr eine besondere Modifikation der Schicht bestätigt, bei der die Metallatome nicht befähigt sind, genügend grosse Kristalle zu bilden und so
einen Stromdurchgang zu ermöglichen. Die Ursache mag bei grosser Gasbeimischung zu suchen sein, die schliesslich bei bestimmter Temperatur jeglichen Kontakt der wenigen kleinen Kriställchen unterbindet, wie aus dem nichtmetallischen Aussehen dieser Schichten mit anomal niedrigem Temperaturkoeffizienten gefolgert werden muss.

3. Die Legierungen.

Dünne Schichten reinen Metalles unterscheiden sich von den Schichten aus Legierungen in ihrem gesamten Verhalten. Als von der Struktur der Schicht allein bedingt wird das Verhalten der Hysterese und des Temperaturkoeffizienten nicht

allein vom Alterungsgrad, sondern auch von der Legierungsbildung abhängig sein. Der Temperaturkoeffizient einer ternären Legierung ist stets kleiner als der einer Schicht reinen Metalles. Er ist aber auch abhängig von der besonderen Zusammensetzung der Legierung, wobei aber die Wertunterschiede nicht so gross sind als wie die zwischen reinen Metallschichten und ternären Legierungen.

Mit Ausnahme der Cu-Mn-Ni-Legierung haben sich die Temperaturkoeffizienten bei allen Legierungen als positiv erwiesen.

Die Cu-Mn-Ni-Legierungen zeigten normale Alterungskurven, wobei die Widerstandsabnahme ungefähr 30 % des Anfangswertes betrug. Die Zusammensetzung von ungefähr 45 % Cu, 40 % Mn und 15 % Ni ergab den negativen Temperaturkoeffizienten von -0,00017 bei 200° C Temperaturdifferenz; die Legierung 56 % Cu, 40 % Mn und 4 % Ni verringerte den Temperaturkoeffizienten auf -0,00003 bei ebenfalls 200° C Temperaturdifferenz.

Der Temperaturkoeffizient der Cu-Mn-Ag-Legierung nahm parallel mit der Abnahme des Silbergehaltes ab, und zwar entsprachen ungefähr 33 % Ag der Temperaturkoeffizient +0,0004, 20 % Ag der Koeffizient +0,0003 und 5 bis 10 % Ag der Temperaturkoeffizient +0,00017 bei jedesmaliger Temperaturdifferenz von 250° C.

Die Temperaturkoeffizienten des Cu-Au-Ag-Legierungen schwankten zwischen den Werten +0,0002 und +0,00036.

Alle angeführten Temperaturkoeffizienten stellen die Grenzwerte vollständig gealterter Schichten dar, während Schichten mit grosser Beimischung anomalen Metalles weitgehend geringere Temperaturkoeffizienten aufzuweisen haben, die sich von Null kaum noch unterschieden.

Die Cu-Au-Ag-Legierungen erwiesen sich den Mangan-Legierungen insofern überlegen, als der Aufenthalt in Luft keine Erhöhung des Widerstandes zur Folge hatte, die eine Oxydation zur Ursache haben könnte, wie sie aber bei den Mangan-Legierungen auftrat. Im Vakuum zeigten sich jedoch beide Legierungen abgesehen von der schnelleren Alterungsfähigkeit der Gold-Legierung als vollkommen ebenbürtig.

Nicht allein der verminderte Temperaturkoeffizient, sondern ebensosehr die geringe Ausbildung der Hystereseschleifen stellen ein beachtliches Charakteristikum der Schichten aus Legierungen dar. Im Gegensatz zu einem Widerstand aus reinem Metall, der in Uebereinstimmung mit den von B r a u n s f u r t h gegebenen Schleifen eine gut ausgebildete Hysterese zeigte, waren den Legierungen nur flache, wenig ausgebildete Hystereseschleifen eigen (Figur 11), die oftmals zu reinen Andeutungen verkümmerten (Fig. 12, 13). Diese geringe Ausbildung der Hysterese steht in gutem Zusammenhang mit der vorn gegebenen Vorstellung von dem Entstehen und der Struktur der Schicht als Gemisch normalen und anomalen Metalles. Beachtet man einerseits, dass vollständig gealterte Schichten aus Legierungen im Gegensatz zu den ungealterten und zum Teil anomale Struktur besitzenden Schichten derselben Legierung einen höheren Temperaturkoeffizienten und gut ausgebildete Hystereseschleifen besitzen, dass anderseits bei Schichten reinen Metalles der Temperaturkoeffizient und die Hysterese weit ausgeprägter sind als bei Legierungsschichten, so muss man notwendig folgern, dass sich vollständig gealterte Schichten aus Legierungen in bezug auf Schichten reinen Metalles wie nicht völlig gealterte Schichten zu vollkommen gealterten

derselben Legierungszusammensetzung verhalten. Man könnte sie demnach als eine Schicht geringeren Alterungsgrades auffassen. Dies ist natürlich nur soweit zu verstehen, als dass bei Legierungen das einzelne Metall beim Aufstäuben von den anderen Metallen der Legierung gehindert würde, grössere Kristalle zu bilden, zu deren Bildung es sehr wohl als reines Metall imstande wäre. Somit wird die Struktur einer Schicht aus mehreren Metallen aus kleineren Kristallen der einzelnen Metallkomponenten und wohl auch bei geeigneten Metallen aus Mischkristallen bestehen, zwischen denen sich noch neutrale Metallatome befinden mögen, die bei der Alterung zur Kristallbildung herangezogen werden. Allein auf Grund dieser Vielheit kleiner Kristalle, die ihres verschiedenen Aufbaues wegen auch nur in wenig intensiver Berührung mit einander stehen, stellt eine Legierungsschicht einen niederen Alterungsgrad in bezug auf eine Schicht reinen Metalles dar, denn diese kann man in ihrem homogenen Aufbau aus grösseren Kristallen als fast dem normalen Metall genähert ansehen. Diese Struktur der Legierungsschicht bedingt auch die ungenügende, durch die Verschiedenheit der Ausdehnungskoeffizienten zwischen Auflagekörper und Metallschicht verursachte Presswirkung bei Erwärmung als Ursache der geringen Hysterese. Der vergrösserte Widerstand einer Legierung einer reinen Metallschicht gegenüber mag seinen Grund nicht allein in der den Elektronendurchgang hemmenden Unsymmetrie der Elektronenumläufe bei den sich berührenden Kristallen verschiedenen Metalles haben, sondern auch in einer Verbreiterung der Uebergangsschicht auf Kosten der leitenden Innenschicht. Ferner ist wohl die geringe Bedeutung der Widerstandserhöhung durch die Wärmebewegung der Atome bei Erwärmung in bezug auf den durch die Legierungsstruktur bedingten hohen Widerstand der Schicht als Ursache für den geringen Temperaturkoeffizienten der Legierungen und ungealterten Schichten anzusehen.

Zusammenfassung.

1. Die Methode der Verdampfung im Vakuum gestattet stets bei günstigen Versuchsbedingungen die Herstellung von Widerständen, bei denen der Alterungsprozess bereits während des Entstehens der Schicht eingeleitet wird, indem die Metallatome durch ihre grosse Flugenergie sofort beim Auftreffen auf den Auffangkörper befähigt sind, grössere Kristalle zu bilden und den Stromdurchgang zu ermöglichen.

2. Die Uebergangsschicht zu beiden Seiten der normalen, leitenden Innenschicht hat anomale Struktur, indem isolierte Metallatome und nur kleine Kristalle in die Oberfläche des Auffangkörpers eingebettet und so zur Bildung grösserer, den Stromdurchgang allein ermöglichenden Kristalle verhindert sind.

3. Metallatome, die unter ungünstigen Bestäubungsbedingungen bei verunreinigtem Strahl zum Teil ihre Flugenergie eingebüsst haben, sind nicht mehr zur Bildung grösserer Kristalle befähigt, sondern als nicht ionisierte Metallatome und kleine Atomgruppen verkörpern sie in Vermischung mit Gasteilen die anomale, fast amorphe Struktur der ungealterten Schicht. Sie stellen eine Verbreiterung der Uebergangsschicht auf Kosten der leitenden Innenschicht dar, wie sie aus dem hohen Widerstand folgt.

4. Erst unter Energiezuführung durch Erwärmung

passiert diese ungealterte, anomale Schicht die Umwandlungsgrade der Alterung in Richtung einer Kristallbildung bis zur normalen dem massiven Metall genäherten Schicht, wobei sich der Temperaturkoeffizient von negativen Werten durch Null hindurch langsam dem positiven Wert der normalen Schicht nähert.

5. Nicht völlig gealterte Schichten zeigen gar keine oder nur Andeutungen einer Hystereseschleife und ihr Temperaturkoeffizient ist geringer als der bei vollständig gealterten Schichten, denen auch normal ausgebildete Hystereseschleifen eigen sind.

6. Hintereinander dargestellte Hystereseschleifen desselben Widerstandes zeigen trotz gleicher, reproduzierbarer Form dennoch ein geringes Ansteigen des Temperaturkoeffizienten, was als Zeichen einer noch weiter fortgeschrittenen Sinterung der Metallschicht zu werten ist. Die Schichten stellen also ein Gemisch normalen und anomalen Metalles dar, wobei mit zunehmender Alterung die anomale Struktur zur normalen umgebildet wird.

7. Normal gealterte Schichten reinen Metalles zeigen ausgeprägtere Hystereseschleifen als Schichten aus Legierungen.

8. Legierungen entsprechen in dem Verhalten der Hysterese, des Temperaturkoeffizienten und der Leitfähigkeit ungealterten Schichten reinen Metalles, und daher ist den Schichten aus Legierungen eine Struktur der Schicht mit grossem Gehalt anomalen Metalles zuzuerkennen.

9. Erhitzung in Luft bei Atmosphärendruck bewirkt einen starken Einfluss auf die Struktur der Schicht derart, dass bei nachherigem Aufenthalt im Vakuum das Verhalten der Schicht einem niedrigeren als dem vor der Begasung erreichten Alterungsgrad entspricht.

10. Der Temperaturkoeffizient und die Hysterese stellen sich als Funktionen des Alterungsgrades und letzten Endes als abhängig von der besonderen Struktur der Metallschicht dar, sie können somit als Mass des Aufbaues der Schicht in dem Umwandlungsprozess zum normalen Metall angesehen werden, insofern als nur Schichten mit grosser, dem normalen Metall genäherter Kristallbildung gut ausgebildete Hystereseschleifen und höhere Temperaturkoeffizienten besitzen.

11. In dem Bemühen der Herstellung von temperaturunabhängigen Hochohmwiderständen nach der Verdampfungsmethode ist darnach zu streben, Schichten mit einer Struktur aus kleinen Kristallen, wie sie bei den Legierungsschichten zu finden ist, darzustellen, denn nur solche Schichten haben bei hohem Widerstand die auf ihrer vorwiegend anomalen Struktur beruhende geringe Hysterese und den kleinen Temperaturkoeffizienten.

12. Die Verdampfungsmethode gestattet stets bei sauberen Bedingungen die Herstellung von Hochohmwiderständen, die allein auf der Fähigkeit der sofortigen Kristallbildung der mit grosser kinetischer Energie auftreffenden Metallatome beruht.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. W e h n e l t durchgeführt.

Herrn Prof. W e h n e l t möchte ich an dieser Stelle danken für die vielen wertvollen Ratschläge und für die Förderung, welche er mir und meiner Arbeit zuteil werden liess. Ebenso danke ich Herrn Dr. K ö m m n i c k für seine Bemühungen und das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Der Firma O s r a m , besonders Herrn Dr. M e y , bin ich für die bereitwillige Ueberlassung des nötigen Molybdäns, und der Steatit-Magnesia-A.G., besonders Herrn Dr. A l b e r s - S c h ö n b e r g , für die mir zur Verfügung gestellten technischen Hilfsmittel zu besonderem Dank verpflichtet. Ferner möchte ich noch der Notgemeinschaft für die Ueberlassung zweier Pumpen danken.

Lebenslauf.

Ich, Otto Baier, wurde am 27. Juli 1908 als Sohn des Zoll-Sekretärs Franz Baier in Neukölln geboren. Ich besuchte von Oktober 1914 bis Oktober 1917 die Vorschule und dann bis Oktober 1924 die Städtische Realschule in Neukölln. Michaelis 1927 bestand ich die Reifeprüfung vor dem Prüfungsausschuss des Provinzial-Schulkollegiums Berlin. Ich studierte hierauf Mathematik, Physik und Chemie in Verbindung mit Mineralogie zuerst während sechs Semester in Berlin, dann Chemie und Physik in Rostock. Nach Berlin zurückgekehrt widmete ich mich allein dem Studium der Physik.